Beiträge zur kristallographischen Kenntnis des Kaliumperchlorats, Kaliumpermanganats und ihrer Mischkristalle

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Hermann Bergheimer
aus Frankfurt am Main

1936

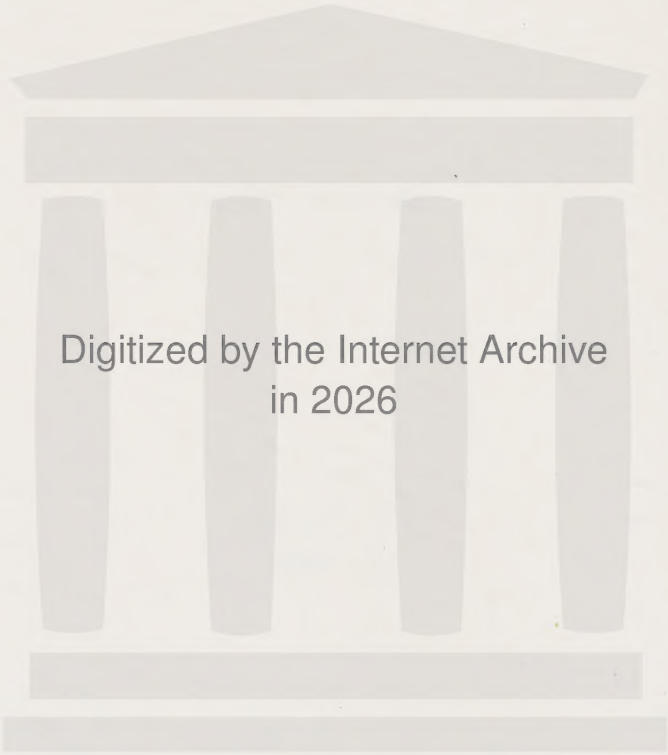
Dissertations-Druckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen.

Referent: Professor Dr. R. Nacken.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1935.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554820_0040

Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat, sowie ihre isomorphen Mischungen sind mehrfach Gegenstand ausführlicher kristallographischer Untersuchungen gewesen. Auch die vorliegende Arbeit griff diese Salze wieder auf, weil die Vermutung bestand, daß von der Seite ihrer isomorphen Mischkristalle neue Aufschlüsse zu erhalten seien zu den Fragen über Vizinalflächenbildung und über ihre Isotypie.

Die ersten Messungen an Kristallen von $KClO_4$ und $KMnO_4$ stammen von E. Mitscherlich (1). Eine weitergehende Arbeit über die reinen Salze und Bestimmungen der Winkel der Mischkristalle veröffentlichte P. Groth (2). Er spricht in seiner „Chemischen Kristallographie" Bd. 2 Seite 165 (3) die Vermutung aus, daß vielleicht durch genauere Untersuchung der Mischkristalle Licht in das Verhältnis der Vizinalflächen zu den Grundflächen zu bringen sei. Dieser Gedanke, der an die Winkelbestimmungen der Mischkristalle von T. V. Barker (5) anknüpft, gründet sich auf den Befund, daß Mischkristalle mit etwa 51,8% $KMnO_4$ für die Flächen der b-Zone Winkelwerte ergeben, die nicht zwischen diejenigen für die reinen Substanzen fallen. T. V. Barker selbst vermutete, daß diese Abweichung durch Vizinalflächenausbildung bedingt wäre (5. S. 544 u. 547). W. Muthmann (4) führte Winkelmessungen an Alkalipermanganaten aus, um die topischen Achsen dieser Salze zu ermitteln. Auf Grund von Anregungen von F. Rinne (8) hat W. Grahmann eine Arbeit (9), veröffentlicht, die die Bedeutung des gleichen Winkelmittelwertes der Vertreter des Baryttypes allgemeiner betrachtet und hier ein neues, wichtiges Grundgesetz für den Bau seiner Glieder zu finden hofft: „Die allgemeine Tendenz nach gleichwinkliger Anlage in allen drei Zonen bleibt über alle diese aus der chemischen Konstitution sich ergebenden Abweichungen hinaus das übergeordnete Prinzip, und es ist offensichtlich, daß sich alle Glieder um eine rhombische Idealkombination oder Isogonalkombination gruppieren, bei der in allen drei Hauptzonen die Winkel gleich sind." (9. S. 168)

Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat gehören zu den Substanzen, die in den Bereich der rhombischen Isogonalkombination des Baryttypes fallen. Es war deshalb zu erwarten, daß unter Umständen das oben genannte Prinzip auch für den Kristallbau eines der zugehörigen Glieder weitgehendere Geltung habe und

daß eine erneute Untersuchung der Mischkristalle Ergebnisse liefern würde, die für diese Fragen bedeutungsvoll sein könnten.

Um diese Möglichkeit einer Prüfung unterziehen zu können, war es nötig, an den beiden Substanzen eine größere Anzahl von Winkelmessungen in den drei Hauptzonen durchzuführen und an dem Zahlenmaterial zu prüfen, ob und in welcher Weise es sich zur Stützung der aufgestellten Vermutung verwenden läßt. Zur Herstellung der Kristalle wurde die heiß-gesättigte, reine Lösung langsam abgekühlt. Einige Kristallisationsversuche wurden unter Zugabe von Lösungsgenossen durchgeführt. Es wurden jedesmal die Winkel der in den drei Zonen [100], [010] und [001] liegenden Flächen gemessen.

Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit der Herstellung und Messung von Mischkristallen.

Ueber die Bestimmung der Flächenwinkel.

Winkelmessungen an regulären Kristallen zeigten, daß die theoretischen Werte fast nie gefunden werden (J. Strüver, R. Brauns, H. T. Miers 11, 12, 13). Im allgemeinsten Falle ist nach diesen Befunden jeder Kristall geometrisch als triklin anzusehen, wobei eine höhere Symmetrie nur angestrebt erscheint. Da einer Klassifikation der Kristalle hiermit nicht gedient ist, legt man jedem Stoff eine Idealform zu Grunde, der sich die gemessenen Kristalle stark nähern. Die vorhandenen Abweichungen werden durch Unvollkommenheiten im Kristallbau, durch Wachstumsstörungen, durch Auftreten von Vizinalflächen erklärt. Durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate, d. h. in vielen Fällen durch Mittelwertbildung über die an verschiedenen Kristallen gefundenen Werte, hat man geglaubt, den wahren Flächenwinkel immer genau erfassen zu können. Die Beobachtungen von G. Kalb über Vizinalerscheinungen werfen zwangsläufig die Frage nach der genauen Bestimmung von Fundamentalwinkeln wieder auf (14 u. flg.). Wenn im allgemeinen die Grundflächen durch Vizinalflächen als Wachstumsflächen vertreten werden, dann wird es nur in ganz wenigen Fällen erlaubt sein, den mit dem Reflexionsgoniometer gemessenen Winkel als den wahren Flächenwinkel der Grundflächen zu betrachten (19). Weshalb glaubte man, daß die Mittelbildung, d. h. die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf Messungen, die nicht innerhalb des Bereiches der Beobachtungsgenauigkeit des verwendeten Goniometers übereinstimmten, zulässig wäre? Sind die Abweichungen, die angetroffen werden, immer bedingt durch gesetz-

mäßige Vizinalerscheinungen, dann ist eine Mittelbildung nicht statthaft.

Im folgenden mögen einige Beispiele aus der Literatur angeführt werden, in denen die Methode der kleinsten Quadrate angewendet und ihre Berechtigung hergeleitet wird.

J. Beckenkamp (30) fand an monoklinen Kristallen von Trinitrobutyltoluol (künstl. Moschus), die allseitig ziemlich gleichmäßig ausgebildet waren, für die Winkel zwischen den Flächen (100), (110) und (001) bei verschiedenen Individuen konstante Winkelwerte im Rahmen der Beobachtungsgenauigkeit. Die für die Winkel (001) : (110) berechneten Werte stimmten mit den an verschiedenen Kristallen gemessenen hinreichend überein. Dagegen ergaben eine ganze Anzahl anderer Kristalle, die einen nach der c-Achse gestreckten Habitus aufwiesen, für die Winkel (001) : (110) Werte, die bis zu 2 Grad kleiner, und für die Winkel (001) : ($1\bar{1}0$) Werte, die teils bis zu 18 Minuten größer und teils bis 1 Grad 10 Minuten kleiner waren als die Werte der oben angeführten Messungen. Die Flächen (110) wiesen Streifungen auf und ergaben verbreiterte Reflexe. Die Flächen (001) waren parallel und ergaben ziemlich einheitliche Reflexe. In diesem Falle bringt also eine Mittelung über sämtliche Werte (110) : (001) aller gemessenen Kristalle sicher einen einseitigen Fehler in das Resultat, und dieser wird durch die Mittelbildung nicht zum Verschwinden gebracht. Der ideale Kristall muß einen Winkelwert aufweisen, dem die Kristalle des ersten Typus sich stärker nähern als die zweiten.

J. Beckenkamp machte entsprechende Beobachtungen an Aragoniten von Bilin. Hier zeigte es sich als wahrscheinlich, daß die Flächen (121) und (012) der idealen Lage näher kamen als die übrigen. Bei diesen Messungen legte J. Beckenkamp nur die Annahme zu Grunde, daß „jeder kristallisierenden Substanz für bestimmte und konstante physikalische Bedingungen eine gewisse ideale Form zukomme, der sie sich um so mehr nähere, je unabhängiger sie bei der Kristallisation von fremden Einflüssen geblieben ist." Jede Kristallmessung ist also in ihrer Genauigkeit bestimmt 1. durch die Beobachtungsfehler, 2. durch die „Fehler der Objekte" (30. S. 376). Auf die Meßfehler ist die Methode der kleinsten Quadrate bestimmt anwendbar. Die Anwendung auf die Objektfehler ist nur dann statthaft, wenn die allgemeinen Bedingungen für die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate erfüllt sind, d. h. 1. Die Objektfehler müssen sowohl positiv als auch negativ werden können. 2. Alle Beobachtungen müssen sich bezüglich der absoluten Fehlergröße gleich günstig verhalten oder

in bestimmtem Zahlenverhältnis stehen. Die erste Bedingung ist nach den Beobachtungen J. Beckenkamps an Kristallen oft erfüllt. Wenn nun noch bei gleichmäßiger Ausbildung für alle Flächen derselben einfachen Form die zweite Bedingung zutrifft, daß die unbestimmten Fehler gleichbegünstigt sind, dann ist auf die Messungen die Methode der kleinsten Quadrate anwendbar. Bei dem Auftreten einseitiger Fehler ist die Mittelbildung nur statthaft, wenn sie kleiner als die unbestimmten Fehler und die Beobachtungsfehler gefunden werden. Die Verwendung aller Winkel derselben einfachen Form bringt dem idealen Wert näher. Unter Berücksichtigung dieser Sachlage ist es die Aufgabe einer Bestimmung der Achsenverhältnisse, ein Kriterium zu finden, das erlaubt, diese Fehler zu unterscheiden. J. Beckenkamp kommt so zu den Forderungen, daß 1. der Reflex der Flächen bei allen Kristallen einfach, 2. der Parallelismus eines Flächenpaares möglichst vollkommen, 3. der gleiche Winkel bei symmetrisch gleichwertigen Flächen an demselben wie an verschiedenen Kristallen übereinstimmend sei. Es wird also verlangt, daß die Symmetriebedingungen erfüllt sind und einheitliche Flächen vorliegen. Da diese Forderungen erfahrungsgemäß meist nur von einer einzigen einfachen Form erfüllt werden, stellt J. Beckenkamp folgende praktische Regeln zur Bestimmung des idealen Wertes des Achsenverhältnisses auf : 1. „Man verwende nur so viele einfache Formen als notwendig sind, natürlich diejenigen, welche die genannten Kriterien am besten erfüllen. 2. Man verwende von jeder notwendigen Form alle Flächen derselben, wenn nicht einzelne aus bestimmten Gründen ausgeschlossen werden müssen.“ Unter diesen Gesichtspunkten führte J. Beckenkamp die Fehlerausgleichung für die Flächenwinkel verschiedener Zonen bei der Berechnung des Achsenverhältnisses durch.

Auf Grund der angegebenen Kriterien wurden zur Berechnung des Achsenverhältnisses von Baryt von Oberschaffenhausen die Winkelwerte der Flächen (110) und (102) gemessen und der Berechnung des Achsenverhältnisses zu Grunde gelegt. Andere Flächen waren an diesen Kristallen zwar glatter ausgebildet und zum Teil auch in größerer Ausbildung vorhanden, die zur Berechnung verwendeten zeigten jedoch die geringsten Schwankungen.

Tab. I.

Winkel	Messung		Nach d. Ausgleichung		
(110) : ($1\bar{1}0$)	78°	22’	78°	20’	50”
(102) : ($\bar{1}02$)	77°	34’	77°	35’	48”
(110) : (102)	60°	55’	60°	56’	18”

Messungen an Baryt von verschiedenen anderen Fundorten ergaben für die Winkel (110) : ($1\bar{1}0$) Werte, die fast sämtlich gleichsinnig von den Spaltwinkeln (110) : ($1\bar{1}0$) von 78° 20' abwichen und in der Zone [110] oft doppelte Reflexe zeigten. Deshalb benutzte J. Beckenkamp zur Bestimmung des Verhältnisses a : b die Spaltwinkel. Eine Mittelwertbildung und eine Benutzung der Flächenwinkel war nach den obigen Kriterien nicht erlaubt. Um das Verhältnis b : c zu bestimmen, verwendete J. Beckenkamp die Flächen (011), da diese meist einfache und scharfe Reflexe gaben und nur eine maximale Schwankung von 3 Minuten zeigten ((011) : ($01\bar{1}$) = 74° 38'). Es berechnete sich für den Winkel (102) : ($\bar{1}02$) = 77° 42'. Von diesem Werte wichen die Messungen fast ausnahmslos einsinnig ab nach der positiven Seite, die Winkel der Kristalle von Oberschaffenhausen jedoch um 8' nach der negativen Seite. Für die Winkel (011) : ($01\bar{1}$) ergaben sich bei Kristallen von anderem Habitus viel kleinere Werte als oben der Berechnung zu Grunde gelegt wurden.

Messungen der Flächenwinkel an Baryt von verschiedenen Fundorten führte G. Kalb unter Berücksichtigung des Vizinalflächenbaues durch (19). Die Fläche (110) wird nach G. Kalb in der Regel durch eine monosymmetrische vierseitige Vizinalpyramide (15) mit den Flächen v_1, v_2, v_3, v_4 ersetzt. Durch Verschwinden von v_1 ist diese jedoch meist in eine dreiseitige deformiert. Es wird gezeigt, daß wahrscheinlich der größte der gemessenen Winkel $\frac{v_2}{v_3}$ (110) : $\frac{v_2}{v_3}$ ($1\bar{1}0$) dem Winkel der Grundflächen am nächsten kommt. Dieser ergab sich aus den Messungen zu (110) : ($1\bar{1}0$) = 78° 20'. Die Untersuchung der Vizinalerscheinungen auf (111) ließ vermuten, daß hier der gemessene Minimalwert dem Winkel der Grundflächen am nächsten kommt. (111) : ($11\bar{1}$) = 51° 22' 30". Zum Vergleich mit den J. Beckenkampschen Werten sei der berechnete Winkel für (102) : ($\bar{1}02$) = 77° 44' angegeben. G. Kalb weist darauf hin, daß das aus diesen Winkelwerten berechnete Achsenverhältnis mit dem röntgenographischen Befund gut übereinstimmt. Gut ausgebildete Kristalle von Heinrichssegen gaben bei der direkten Messung denselben Winkelwert. —

Die graphische Darstellung der Winkelwerte dieser Vorkommen in Abhängigkeit von ihrem Fundort zeigte, daß für alle drei Hauptzonen die Streuung der gemessenen Werte vollständig ungleichmäßig ist. Die arithmetischen Mittel wurden berechnet und die Werte, die bei G. Kalb und J. Beckenkamp zur Berechnung des Achsenverhältnisses dienten, mit ihnen verglichen. In

der Zone [001] und [010] ergab sich aus der Lage der Werte zum Mittel, daß eine Mittelbildung, wenn diese überhaupt statthaft ist, ein falsches Bild über die gemessenen Kristallwinkel geben muß. Für die Zone [100] wurden die Mittelwerte für zwei Fundorte und für vier Fundorte berechnet. Im ersten Fall verteilen sich die gemessenen Werte ziemlich gleichmäßig um den Mittelwert. Man könnte demnach geneigt sein, die Mittelung in diesem Falle für statthaft zu halten. Dieser Befund ist darauf zurückzuführen, daß das Mittel nur aus den Messungen für die Kristalle von zwei Fundorten stammt. In diesem Falle ist die Mittelbildung wohl auch erlaubt. Sie hat aber nur die Bedeutung, daß die Flächen (011) — nach G. Kalb: die Vizinalen der Fläche (011) — für diese beiden Fundorte einen Winkelwert von 52° 39' einschließen. Bei Berücksichtigung der vier Vorkommen ergibt sich eine klare einseitige Streuung. Dieselbe Deutung ist in analoger Weise den von J. Beckenkamp angeführten Mittelwerten der Winkel (011) : (01$\bar{1}$) und (102) : ($\bar{1}$02) der Kristalle von Oberschaffenhausen zu geben. In den obigen Fällen zeigt sich, daß die wahren Flächenwinkel als maximale bzw. minimale Häufungsstellen und Grenzwerte zu deuten sind, d. h. es wird gefunden, daß die Winkelwerte der Vizinalflächen auf (110) : (1$\bar{1}$0) und (011) : (0$\bar{1}$1) nie zu groß, (102) : ($\bar{1}$02) nie wesentlich kleiner gefunden wurden. Wenn die Vertretung der Grundfläche eine nach Größe und Richtung regellose wäre, dann müßte der Mittelwert einen Wert ergeben, der dem wahren Werte nahe liegt und zwar um so näher, je ungleichmäßiger die Abweichungen von der Grundfläche sind.

G. Wulff (32) wendete die Ausgleichsrechnung in allgemeiner Form auf sämtliche Flächen e i n e s e i n z i g e n Kristalles an. Nach den obigen Betrachtungen ist ein solches Vorgehen nicht statthaft, weil die Voraussetzungen für die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate nicht erfüllt sind, daß nämlich sämtliche Flächen eines Kristalles als vollständig gleichwertig betrachtet werden dürfen. Einige Formen mit ihren Flächen sind viel beständiger in ihrer Lage als andere. Die Anwendung dieser Methode läßt sich nur damit begründen, daß die Berechnung „die individuellen Eigenschaften einzelner Flächen hervortreten läßt und die wichtige Tatsache konstatiert, daß, wenn überhaupt die Verteilung der Ablenkungen für alle Flächen eine zufällige sein kann, doch einige Flächen in höherem Grade die Fähigkeit haben können, unter entsprechenden Umständen der Kristallisation ihre normale Lage zu verlieren als die anderen" (32). Aus der Berechnung von 5 Kristallen von $CaS_2O_3 . 6H_2O$ und drei Alaunkristallen ergab sich als allgemeine Folgerung, daß jeder Kristall sich durch

eine Art geometrischer Individualität auszeichnet, die hinsichtlich ihrer Genauigkeit in erster Linie durch das Gesetz der rationalen Zahlen bestimmt ist, während die Gesetze der Symmetrie und der Winkelkonstanz weniger genau befolgt werden. Besonderes Interesse kommt der Ausgleichsrechnung für jeden der drei Alaunkristalle zu, da der dritte dieser Kristalle klare Vizinalflächen zeigte, während der erste und der zweite Kristall einheitliche Reflexe gaben; der eine aber einen relativ großen mittleren Fehler aufwies. Keiner dieser Kristalle war unter Berücksichtigung aller auftretenden Formen (Oktaeder, Dodekaeder und Würfel) als kubisch anzusprechen. Die einzelnen Formen waren jede für sich auch nicht dem regulären System zugehörig. In Wahrheit stellt also die Klassifizierung des Alauns eine weitgehende geometrische Idealisierung dar.

Für die Winkel der Rhomboeder des Quarzes führen eine ganze Reihe von Autoren (A. T. Kupfer, H. Dauber, N. v. Kokscharow u. G. Kalb (21,22)) Mittelwerte an. Diese Mittelbildungen sind nach G. Kalb so zu verstehen, daß zur Messung solche Kristalle ausgewählt wurden, die möglichst flache Vizinalpyramiden aufwiesen, so daß die Reflexe der drei Vizinalflächen eng zusammenfielen und dem Reflex der Grundfläche nahe kamen.

Wenn die Vizinalpyramide in ihrem Aufbau a priori vollkommen ungesetzmäßig ist und nur gewisse Gesetzmäßigkeiten angestrebt werden, dann sind die Abweichungen der Vizinalflächen von der Grundfläche im allgemeinen vollkommen regellos. Eine Mittelbildung über solche Werte ist aber um so gerechtfertigter, in je weitergehendem Maße die Vizinalflächenausbildung der gemessenen Kristalle variiert. Der Fehler des endgültigen Mittelwertes wird ein beträchtlicher sein können und nicht durch eine große Zahl von Messungen sehr klein gemacht werden.

Die Frage nach der Genauigkeit, die unter solchen Umständen in der Berechnung des Achsenverhältnisses aus Mittelwerten erreicht werden kann, sei an dem schon oben verwendeten Beispiel des Baryts untersucht. In C. Hintze (33) sind 57 Autoren angegeben, die das Achsenverhältnis bestimmten. G. Kalb berechnete das Achsenverhältnis auf Grund der Kenntnis der Vizinalerscheinungen und fand es in Uebereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund. Dieses ist hier als das richtige angenommen. In den folgenden Tabellen sind die Anzahl der Bestimmungen angegeben, die innerhalb von Intervallen von 5 zu 5 Einheiten der vierten Stelle liegen.

Tab. II.

a-Achse :

Intervall:	<−25	−25	−20	−15	−10	−5	0	+5	+10	+15	+20	+25	>25
Anzahl:	2	2	6	3	5	9	9	6	7	3	3	1	1

Tab. III.

c-Achse:

Intervall:	<−30	−30	−25	−20	−15	−10	−5	0	+5	+10	>10
Anzahl:	6	2	3	3	11	9	14	2	2	2	3

Günstiger als die Werte des Achsenverhältnisses wären für diese Betrachtung die Winkelwerte zwischen den Flächen in den drei Hauptzonen. Wenn auch die angeführten Achsenverhältnisse nicht als gleichwertig angenommen werden dürfen, so kann für die folgende Uebersicht diese Nichtgleichwertigkeit als belanglos angesehen werden. Erwartet wurde, daß das richtige Achsenverhältnis als Häufungswert sämtlicher Bestimmungen auftreten würde und die Verteilung der Werte ziemlich gleichmäßig nach der positiven und negativen Seite stattfindet. Wenn dieses Verhalten auch für das Achsenverhältnis der a-Achse gefunden wurde, so überraschte das Verhalten der Werte für die c-Achse. Hier ist die Abweichung nach kleineren Werten auffällig. Daraus lassen sich rückwärts Schlüsse auf die Ausbildung der gemessenen Flächen ziehen. Die Häufungsstelle sämtlicher Berechnungen des Achsenverhältnisses liegt bei einem Werte, der um 7,5 Einheiten der vierten Stelle zu klein gegenüber dem zu Grunde gelegten Achsenverhältnis ist (1,31225 gegen 1,3130), d. h. die Berechnung des Achsenverhältnisses b : c aus Winkelmittelwerten ergab im allgemeinen einen zu kleinen Wert, und das so erhaltene Achsenverhältnis ist auf drei Dezimalstellen genau. Diese Genauigkeit entspricht Winkelwerten in den Hauptzonen, die max. ungefähr 1',5 zu klein gefunden wurden. Während also eine Mittelbildung auch über Vizinalflächen zur Errechnung des Verhältnisses a : b brauchbare Werte ergibt, gilt dies nicht für das Verhältnis b : c. Eine Mittelbildung bedingt hier in der Regel Werte, die zu klein sind. Dies bedeutet, daß beim Baryt bestimmte Flächen in einseitig bevorzugter Richtung durch Vizinalflächen ersetzt werden oder daß auf diesen Flächen die Vizinalpyramiden immer in bestimmter Verzerrung vorliegen.

In der gleichen Weise wurde noch die Streuung der Werte für Anglesit und Cölestin (33) mit den röntgenometrisch gefundenen Werten verglichen. Bei der Genauigkeit der röntgenogra-

phischen Bestimmung des Achsenverhältnisses sind jedoch vollkommen sichere Aussagen nicht möglich. Die untersuchten Kristalle zeigten im großen ganzen, daß die Häufungswerte der berechneten Achsenabschnitte mit den röntgenographischen Messungen zusammenfallen. Es scheint, daß sich aus solchen genaueren Untersuchungen entscheiden ließe, welche morphologische Bedeutung den Kristallflächen zuzuschreiben ist.

A. Arzruni und K. Thaddéeff (38) bestimmten das Achsenverhältnis des Cölestins, indem sie nicht über alle gemessenen Winkel mittelten, sondern nur solche zu einer Mittelbildung auswählten, die innerhalb weit engerer Grenzen eingeschlossen waren — dies waren auch ihrer Zahl nach die meisten — und alle diejenigen, die nicht in dieses „Intervall der mittleren Lage" paßten, unberücksichtigt ließen. Das so errechnete Achsenverhältnis schrieb A. Arzruni einem „Normalcölestin" zu. Die Begründung für dieses Vorgehen liegt darin, daß die abnormen Werte mit starken Abweichungen bei Berücksichtigung den Mittelwert stark beeinflussen und ein vollständig falsches Bild von dem Schwankungsbereich der meisten Beobachtungen geben. — Durch Hinzuziehung auch nur eines weiteren Kristalles war es sehr leicht möglich, daß der Winkelmittelwert um mehr als 5 Minuten verschoben wurde, ohne daß sich das Mittel dem wahren Werte stärker näherte als vorher, wenn auch die Differenzen der Mittelwerte niemals so groß werden konnten wie diejenigen der gemessenen extremen Werte. —

Eine falsche Auffassung der Genauigkeit der angeführten Mittelwerte stellt sich besonders leicht deshalb ein, weil in den meisten Fällen die Fehlergrenzen der gemittelten Werte nicht angegeben werden. Um ein Bild von den tatsächlich gemessenen h ä u f i g s t e n Winkelwerten zu geben, ist es gerechtfertigt, die wenigen stark abweichenden Werte bei der Mittelbildung außer Betracht zu lassen, da die meisten der gemessenen Werte innerhalb viel engerer Grenzen eingeschlossen sind. Es bleibt aber auch in diesem Falle die geometrische Abstraktion zu einem „Normalkristall" zu deuten.

Von der Seite der Befunde am Baryt müßte die Frage, die R. L. Parken aufwirft (34), ob die Vertretung der Grundflächen durch Vizinalpyramiden nur als phänomenologische Tatsache oder als eigentliche morphologische Entwicklungstendenz zu werten ist, in diesem letzteren Sinne für bestimmte Flächen des Baryts entschieden werden.

Nach diesen im Vorangehenden erörterten Prinzipien wurde bei den Messungen am $KClO_4$ und $KMnO_4$ vorgegangen. Eine größere Zahl von Kristallen wurde gemessen, die Streuung der Winkelwerte festgestellt und die Berechtigung der durchgeführten Mittelbildung diskutiert.

Winkelmessungen am $KClO_4$.

Die von E. Mitscherlich, P. Groth und T. V. Barker (1, 2, 5) gemessenen Winkelwerte und die sich aus ihnen berechnenden Achsenverhältnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tab. IV.

	Flächen	Groth: Anzahl der Winkel	Groth: Anzahl der Kristalle	Groth: Mittel	Groth: Schwankg.	Mitscherlich: Anzahl der Winkel	Mitscherlich: Anzahl der Kristalle	Mitscherlich: Mittel	Mitscherlich: Schwankg.	Barker: Anzahl der Winkel	Barker: Anzahl der Kristalle	Barker: Mittel	Barker: Schwankg.
m : m	(110) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	6	2	76° 2′1/3	± 3′,5		1?	76° 1′3/4	—	12		76° 1′	+1′ −3′
r : r	(102) : ($\bar{1}02$)	—	3?	78° 38′	—		1?	78° 40′2/3	—	*10		78° 39′	+6′ −4′
q : q	(011) : ($0\bar{1}1$)	—	1?	104° 1′,0	—	—		—	—	1 (*4)		104° 3′,0 (103° 58′)	— +1′ −2′

* gemess. die halben Winkel; — keine Angaben.

Tab. V.

	a	:	b	:	c	aus:
Groth	0,7810	:	1	:	1,2792	r : r; m : m
Mitscherlich	0,7817	:	1	:	1,2816	r : r; m : m
Barker	0,7815	:	1	:	1,2805	r : r; m : m

Bei den von diesen Autoren angegebenen Werten handelt es sich um Mittelwerte. Soweit es möglich war, wurde nun die Streuung der gemessenen Winkel aufgesucht und mit den Genauigkeitsgrenzen verglichen, die auf Grund der verwendeten Goniometer zu erreichen gewesen wären. Die Anzahl der gemessenen Werte und ihre Streuung sind in den entsprechenden Rubriken der Tab. IV angegeben. Die Meßgenauigkeit der verwendeten Goniometer ist, soweit sie von den Autoren angegeben wird, 0.5 bis

1 Minute. Nach der Tab. IV ist also der Streubereich der Einzelmessungen größer, als er nach der Meßgenauigkeit des Goniometers sein sollte.

Aus den vorangehenden Untersuchungen ergibt sich, daß die Genauigkeit der Winkelmessung abhängig ist: 1. von der Flächenbeschaffenheit, d. h. der Güte des Reflexes, 2. von der Ausbildung der zu messenden Kristalle, 3. von der Genauigkeit des benutzten Goniometers. Auch die für das $KClO_4$ in der Literatur angegebenen Mittelwerte sind nur mit einer gewissen Schwankungsbreite gültig (mindestens 2 Minuten). Diesen Werten entspricht ein Achsenverhältnis, das auf drei Stellen genau ist. (Dies entspricht angenähert der Genauigkeit des röntgenographisch bestimmten Achsenverhältnisses).

Für die Lösung der gestellten Aufgabe war es notwendig, eine Bestimmung der Flächenwinkel in den drei Hauptzonen durchzuführen. Diese mußte — wie aus den obigen Darlegungen folgt — unter der Beachtung folgender Gesichtspunkte angestellt werden: 1. Untersuchung der Flächen auf klare Vizinalerscheinungen. 2. Messung der Winkel unter Beachtung der schon von J. Beckenkamp aufgestellten Bedingungen (S. 8). 3. Prüfung der gemessenen Werte auf ihre Verteilung und ihre maximalen und minimalen Werte in bezug auf den Mittelwert.

Um einseitige Fehler mit einiger Sicherheit ausschließen zu dürfen, war bei der Herstellung der Kristalle dafür zu sorgen, daß die Bedingungen der Kristallisation möglichst weitgehend variiert wurden. Also wurde zu der vorliegenden Messung eine Reihe von Kristallen unter möglichst verschiedenen Bedingungen gewonnen und von jeder Kristallisation eine Reihe gut ausgebildeter Individuen ausgesucht und gemessen.

Bei der Berechnung der Achsenverhältnisse aus den Winkeln in den drei Hauptzonen im rhombischen System wird die Genauigkeit des Achsenverhältnisses groß, wenn der zu messende Winkel einen Wert von 90° hat oder zumindest zwischen 60° und 120° liegt, d. h. für Bestimmung der Winkelwerte des $KClO_4$ sind die Winkelwerte m:m, r:r, q:q vorzüglich geeignet. Nun ist ferner bei der Bestimmung des Winkels von (110) : (100) der prozentige Fehler für die a-Achse bei gleichem absoluten Fehler im gemessenen Winkel doppelt so groß als bei der Winkelbestimmung (110) : ($1\bar{1}0$). Infolgedessen wird man nach Möglichkeit diesen letzteren Winkel zu Messungen verwenden. Legen wir den Winkel (110) : (100) unseren Berechnungen zu Grunde, so ist ungefähr die doppelte Zahl der Messungen nötig wie im obigen Falle, wenn die Genauigkeit der Mittelwerte bei beiden Bestim-

mungen in Uebereinstimmung sein soll. Der Achsenabschnitt auf der c-Achse berechnet sich aus den Winkeln r : r bzw. q : q. Für diese Berechnungen gelten dieselben Ueberlegungen. Für die Berechnung von c aus m : m und r : r gilt noch besonders, daß sich die Fehler in diesen Winkeln im Extremfalle addieren. Da die Berechnung des Achsenabschnittes auf der c-Achse aus dem Winkel q : q direkt erfolgen kann, wobei der ganze Achsenabschnitt c erhalten wird und nicht wie bei der Berechnung über m : m und r : r der halbe Achsenabschnitt $\left(\frac{c}{2}\right)$, so würde sich bei der Forderung des gleichen prozentigen Fehlers in c bei beiden Rechnungen ergeben, daß die Berechnung über m : m und r : r im ungünstigsten Falle den halben absoluten Fehler der gemessenen Winkelwerte fordert. Vorteilhaft wäre die Berechnung des Achsenabschnittes auf der c-Achse aus dem Winkel q : q. Bei allen gefundenen Kristallen sind jedoch diese Flächen nur in sehr schlechter Ausbildung vertreten, sodaß die Berechnung über m : m und r : r erfolgen muß.

1. Gemessen wurde mit einem V. Goldschmidtschen Zweikreisgoniometer. Zur Verfügung stand ferner ein Fueß'sches Instrument, das hin und wieder dazu benutzt wurde, die Genauigkeit des Goldschmidtschen Goniometers insbesondere nach einer Neujustierung damit zu vergleichen. Das Instrument wurde vor Beginn der Messung einer neuen Kristallisationsreihe jedesmal justiert. Es ergab sich zum Beispiel aus einer solchen Vergleichsmessung, daß der Forderung einer Genauigkeit ± 0',5 Minuten mit dem Goldschmidtschen Instrument mit weniger Messungen zu genügen war, als mit dem zur Verfügung stehenden Einkreisgoniometer. Die Meßgenauigkeit des verwendeten Goniometers beträgt etwa 1—2 Minuten.

2. Bei fast allen Messungen wurde eine Kontrolle durch Umschlagen ausgeführt. In diesen Fällen wurde der Pol aus jeder einzelnen Flächenposition bestimmt. Es wurde besonders festgestellt, ob diese Bestimmungen aus den gemessenen Flächenstellungen mit der geforderten Genauigkeit übereinstimmten (7). In Meßreihen für die Winkel m : c wurde noch besonders darauf geachtet, ob Fläche und Gegenfläche exakt liegen, wenn die gemessenen Winkel m : c von 90° abwichen. Die erhaltenen Reflexe der Flächen einer Zone wurden auf ihre genaue Lage untersucht, die Rechtwinkligkeit der drei Zonenachsen wurde nachgeprüft und mit der Lage der Flächen (100), (010) und (001) verglichen. Die symmetrische Lage der Flächen zu den Achsen ergab ein einfaches weiteres Kriterium. Kristalle, für die all diese Bestim-

mungen in hinreichender Uebereinstimmung gefunden wurden, wurden in den Messungen besonders gekennzeichnet. (Ausgewählte Werte.)

3. Benutzt wurden nur Kristalle, die tadellose Reflexe lieferten (Kennzeichen: a). Diese konnten zwar lichtschwach sein (b), aber sie waren randscharf. Lichtschwächere und verwaschene Reflexe (c), die gemessen wurden, erlaubten immer noch eine befriedigende Einstellung, wie sich durch Kontrollmessung ergab. Zur Gewinnung der Kristalle erwies sich das Erkaltenlassen heiß-gesättigter Lösungen in Dewargefäßen von 2—3 Liter Inhalt als recht geeignet. Die Abkühlungsdauer von 70 auf 20 Grad betrug 6 Tage. Andere Kristallisationen wurden durch Verdunsten des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur gewonnen. Es wurde Anfangs- und Endtemperatur der Kristallisationen und der Sättigungsgrad der Lösungen variiert.

Es wurden 94 Kristalle gemessen und etwa 240 Winkelwerte bei je 6 Bestimmungen jeder einzelnen Flächenposition berechnet. Die Mittelwerte der 9 Kristallisationen sowie die Mittel der besonders ausgewählten Werte sind in der Tabelle VI und VII zusammengestellt. Die in diesen Tabellen angegebenen Werte wurden schließlich zu einem Gesamtmittel zusammengefaßt, wo-

Tab. VI.

Uebersicht über die gemessenen Werte.
Mittelwerte der ausgewählten Werte.

Kristallisation	Anzahl der Kr. winkel	m : m Mittel	Fehler	Fehler der Einzelmess.	Anzahl der Kr. winkel	r : r Mittel	Fehler	Fehler der Einzelmess.	Anzahl der Kr. winkel	q : q Mittel
I.	7	103° 59′,2	±0′,3	±0′,8		—				—
II.		—				—				
III.	9	103° 58′,8	±0′,1	±0′,4		—				—
IV.	31	103° 58′,3	±0′,1	±0′,5	3	78° 39′,4	±0′,3			—
V.		—				—				
VI.	8	103° 58′,9	±0′,3	±0′,9		—				
VII.		—				—				—
VIII.	3	103° 59′,1			9	78° 39′,4	±0′,3	±0′,9		—
IX.	33	103° 58′,8	±0′,1	±0′,5	3	[1]78° 41′,3				
					3	[2]78° 40′,4				—
	91	103° 58′,63	±0′,07	±0′,67	15	78° 39′,6	±0′,2	±0′,9		

[1] verdoppelte Werte
[2] Werte gegen den Pol gemessen.

bei die Werte der einzelnen Kristallisationen mit dem Gewicht eingesetzt wurden, das der Zahl der in ihnen enthaltenen Messungen entspricht. Um die Werte der Kristallisation IX berücksichtigen zu können, wurden diese bei der Berechnung des Mittels r : r mit dem vierten Teil ihres Gewichts eingesetzt, da hier nur die Winkel r : c gemessen werden konnten.

Tabelle VI.

Die auf Grund der früher angegebenen Kriterien ausgesuchten Kristalle müßten folgendes Verhalten zeigen: Hier sollten 1. die verschiedenen Kristallisationen Winkelwerte liefern, die in ihrer Genauigkeit weitgehend übereinstimmen, 2. eine Mittelbildung auf Grund des Auswahlverfahrens statthaft sein. Die Mittelwerte der verschiedenen Kristallisationen stimmen nicht mit solcher Sicherheit überein, wie erwartet werden müßte, wenn immer Kristalle mit genau entsprechenden Winkeln bestimmt worden wären. Die Schwankungen sind geringfügig. Die Meßgenauigkeit des Goniometers wird von der Sicherheit, mit der die Einzelmessungen bestimmt sind, kaum überschritten. Der berechnete Fehler der Einzelmessung wird etwas größer als 0,5 Minuten gefunden. Die Mittelwerte der Zone c liegen zwischen 103° 58',3 und 103° 59',2. Innerhalb der Kristallisationen III, IV und IX sind die Fehler der Einzelmessung angenähert ± 0',5, d. h. diese Kristallisationen weisen tatsächlich nur Kristalle auf, für die eine Mittelbildung bestimmt statthaft ist. Der Mittelwert beträgt 103° 58',6. Die Betrachtung der Winkelwerte r : r bestätigt dieses Ergebnis nicht. Da die Anzahl der gefundenen Werte zu gering ist, kann ein Vergleich der einzelnen Kristallisationen untereinander nicht durchgeführt werden. Das Mittel über sämtliche Werte ergibt, daß die Kristallwinkel nicht ganz im Rahmen unserer Meßgenauigkeit übereinstimmen. Die Werte schwanken hier zwischen 78° 39',4 und 78° 41',3. Besondere Werte aus der a-Zone auszuwählen ist nicht möglich, da hier durchweg die Flächenausbildung zu schlecht war.

Die Gesamtmittel der Tabelle VI befinden sich mit Mittelwerten der Kristallisationen III, IV und IX in sehr zufriedenstellender Uebereinstimmung. Dies zeigt, daß in der Tabelle VI die Mittelbildung gerechtfertigt ist. Vergleichen wir den Fehler, der sich für die Messung eines Kristalls der c-Zone in der Tabelle VII ergibt mit den entsprechenden Werten, die in der Tabelle VI berechnet werden — Tab. VII ± 0',87 und Tab. VI ± 0',67 — so fällt ihre weitgehende Uebereinstimmung auf. Das heißt aber, daß die Streuung der Werte bei der Auswahl der Bestausgebildeten

kaum verändert wird, während gerade zu erwarten wäre, daß die Streuung der Werte durch diese Maßnahme beschränkt wird. Dasselbe Verhalten können wir natürlich bei den Werten der anderen Zonen nicht erwarten, da hier die Flächenausbildung eine weit größere Rolle spielt.

Tab. VII.

Uebersicht über die gemessenen Werte (Gesamtmittel).

Kristallisation	Anzahl der Kr. winkel	m : m Mittelwert	Fehler	Fehler der Einzelmess.	Anzahl der Kr. winkel	r : r Mittelwert	Fehler	Fehler der Einzelmess.	Anzahl der Kr. winkel	q : q Mittelwert	Fehler	Fehler der Einzelmess.
I.	11	103° 58′,6	±0′,4	±1′,3		—				—		
II.	8	103° 58′,8	±0′,3	±0′,9		—				—		
III.	17	103° 58′,9	±0′,2	±0′,9		—				—		
IV.	43	103° 58′,4	±0′,1	±0′,6	11	78° 38′,7	±0′,4	±1′,2	14	51° 38′,6	±13′	
V.	7	103° 58′,3	±0′,3	±0′,7	4	78° 41′,0	±0′,4	±0′,9				
VI.	15	103° 58′,3	±0′,3	±1′,1	5	78° 39′,1	±2′,1	±5′	3	52° 21′,2	—	
VII.	7	103° 59′,1	±0′,6	±1′,7	3	78° 36′,6	±0′,6	±1′,0		—		
VIII.	12	103° 59′,2	±0′,2	±0′,5	11	78° 39′,6	±0′,3	±0′,9	9	52° 0′,2	±0′,6	±1′,8
IX.	51	103° 58′,8	±0′,1	±0′,8	12	[1]78° 40′,0	±0′,8	±2′,9		—		
					13	[2]78° 39′,1	±0′,8	±2′,7		—		
	171	103° 58′,67	±0′,07	±0′,87	59	78° 39′,65	±0′,3	±2′,3	26	51° 48′	±7′	±36′

[1] verdoppelter Wert
[2] Werte gegen den Pol gemessen

In dieser Tabelle finden wir die Mittelwerte m : m sämtlicher gemessenen Winkel der 9 Kristallisationen innerhalb 103° 58′,3 und 103° 59′,2. Ueberraschend ist es, daß der Mittelwert sämtlicher Bestimmungen in Uebereinstimmung mit dem Wert der Tabelle VI und den ausgewählten Werten der Kristallisationen III, IV und IX gefunden wird. Dies ist der sicherste Beweis dafür, daß in unserem Falle die Mittelbildung durchgeführt werden durfte. Die mittleren Fehler der einzelnen Kristallisationen sind in guter Uebereinstimmung. Die Kristallisationen I und VII fallen etwas aus dem allgemeinen Rahmen heraus. Dementsprechend sind auch die mittleren Fehler jeder einzelnen Kristallwinkelbestimmung in hinreichender Uebereinstimmung — wieder mit Ausnahme der beiden Kristallisationen. Der Vergleich der Werte untereinander wäre wesentlich einfacher, wenn in jeder Kristallisation die gleiche Zahl von Beobachtungen vorläge und

auch die drei Hauptzonen die gleiche Zahl Messungen aufwiesen. Der mittlere Fehler der Einzelmessung wird größer gefunden als nach der Meßgenauigkeit des Goniometers zu erwarten wäre. Die Abweichung, die für die Kristallisation I gefunden wird, läßt sich nicht durch die „schlechtere Ausbildungsweise" der Flächen, also schlechtere Reflexe, erklären. Es liegt hier eine ungenauere Ausbildung der Flächen (110) vor. Bei der Kristallisation VII handelt es sich dagegen um schlecht ausgebildete Flächen. Die Mittelwerte für die Winkel (102) : ($\bar{1}$02) liegen zwischen einem maximalen Wert von 78° 41',0 und einem minimalen von 78° 36',6. Wie sich schon während der Messung zeigte, ist der Bereich weit ungünstiger als für die Werte in der Zone [001]. Zum Teil sind diese Verhältnisse auf die schlechtere Flächenbeschaffenheit in dieser Zone zurückzuführen. Die mittleren Fehler sind deshalb auch nicht mehr in der guten Uebereinstimmung bei den einzelnen Kristallisationen, die wir in der Zone [001] fanden. Trotzdem finden wir die Mittelwerte der Tabelle VII und VIII in guter Uebereinstimmung. Damit ist wieder wahrscheinlich gemacht, daß die Streuung vollständig unregelmäßig stattfindet und die Mittelbildung erlaubt war. Da die Flächenausbildung der Zone [100] noch mehr zu wünschen übrig läßt, spiegeln die berechneten Fehler dieses Verhalten wieder. (Aus m und r berechnet: (011) : (001) = 52° 1',2).

Die vorliegenden Messungen sind also in der Weise zu deuten, daß die berechneten Fehler in erster Linie bestimmt sind durch die Art der Flächenbeschaffenheit. Die Mittelbildung ist in unserem Falle erlaubt. Die Bedeutung des Mittels liegt darin, daß bei unseren Kristallisationen die Flächenwinkel sich um diese Werte gruppieren. Ob es sich dabei um die Winkel der Grundflächen handelt oder um solche von Vizinalen, die bei allen unseren Kristallen die ersteren gleichartig ersetzen, ist noch zu entscheiden. Auf Grund der verschiedenartigen Kristallisationsbedingungen muß aber der einfachsten Annahme der Vorzug gegeben werden, daß es sich hier um die wahren Winkel der Grundflächen handelt und aus ihnen das Achsenverhältnis berechnet werden darf.

In der Tabelle VIII ist die Anzahl der Werte angeführt, die sich in Intervallen von einer zu einer Minute um den Mittelwert gruppieren. In den Kolonnen unter A rsp. a sind in entsprechender Weise die Zahlen angegeben, die sich auf die ausgewählten Messungen bzw. auf Messungen an Kristallen mit lichtstarken und scharfen Reflexen beziehen. Es zeigt sich, daß die gemessenen Werte regellos über den Schwankungsbereich, der oben gefunden

Tab. VIII.

Streuung der gemessenen Winkel des $KClO_4$.

Intervall	m : m = 103° 58′,7			r : r = 78° 39′,6			q : q = 104° 0′		
	Anzahl der Werte								
	B	A	a	B	A	a	B	A	a
> + 3′,5	0	0	0	1	0	0	4	2	0
+ 2′,5 bis + 3′,5	4	0	0	3	1	0	1	0	0
+ 1′,5 bis + 2′,5	7	3	2	1	0	0	0	0	0
+ 0′,5 bis + 1′,5	29	13	12	8	5	2	3	0	0
— 0′,5 bis + 0′,5	92	65	46	17	6	3	1	0	0
— 0′,5 bis — 1′,5	29	10	7	8	2	1	4	0	0
— 1′,5 bis — 2′,5	9	0	0	3	1	0	1	0	0
— 2′,5 bis — 3′,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
< — 3′,5	1	0	9	5	0	0	5	0	0

unter B befindet sich die Gesamtzahl der gemessenen Winkel,
A die Anzahl der ausgewählten Werte.
a die Anzahl der Messungen von scharfen und lichtstarken Reflexen, die im Intervall liegen.

wurde, verteilt sind. In keinem Falle ist es so, daß die ausgewählten Werte sich enger um einen Mittelwert gruppieren würden, d. h. daß ihr Fehler wesentlich kleiner würde, ihre Verteilung eine ungleichmäßige oder irgend ein Gang zu erkennen wäre. Aus den gefundenen Mittelwerten, die wir auf Grund sorgfältigster Ueberlegungen als die richtigen und wahren ansehen dürfen, berechnet sich das Achsenverhältnis des Kaliumperchlorats:

$$a : b : c = 0{,}78160 \pm 0{,}0_4 2 : 1 : 1{,}2808 \pm 0{,}0_3 1$$

Der Vergleich der so gefundenen Werte mit den von P. Groth an m : m gemessenen Werten liefert eine Bestätigung unserer Ueberlegung. Seine Winkelwerte suchte er nach folgendem Verfahren aus: „Jede Zone, deren Flächen gut spiegelten und von welchen je zwei gegenüberliegende eine Winkeldifferenz von sehr nahe 180 Grad ergaben, wurde mehrere Male gemessen und das Mittel der wenig differierenden Einzelwerte als eine g u t e Bestimmung angenommen. Es wurden nun so lange neue Kristalle untersucht, bis für jede der zwei ersten Hauptzonen zwei oder drei solcher guter Bestimmungen und für die dritte senkrecht darauf stehende, welche aus den beiden ersten berechnet werden kann, wenigstens ein solches Mittel vorlag. Weiteres Erfordernis für den Abschluß war, daß für die beiden Hauptzonen die guten Mittelzahlen, die also von verschiedenen Kristallindividuen herrühren, bis auf sehr kleine Differenzen übereinstimmten. Aus dem Mittel dieser Werte wurden Fundamentalwerte, und aus

diesen der Winkel des dritten Prismas berechnet, welcher endlich mit dem beobachteten Werte eine ähnliche Uebereinstimmung zeigen mußte. Die Grenzen der Differenzen, mit welchen man sich begnügen mußte, hängen von der Güte des Kristalls jeder einzelnen Substanz ab." (2 S. 194).

Einer der von P. Groth auf diese Art ausgesuchten Kristalle ergab nun einen Winkel m : m = 103° 57',6, der aus 8 Messungen gemittelt war, die um 3,5 Minuten maximal schwankten. Ein Blick auf die Tabelle VIII zeigt, daß dieser Schwankungsbereich bei uns nur in ganz wenigen Fällen vorkommt. Woran liegt dies? War die Meßgenauigkeit des Goniometers bei P. Groth so gering? War die Abweichung der Flächen so stark? Eine Antwort kann nicht gegeben werden. An dem oben angeführten Beispiel konnte jedenfalls auch nicht auf die genaue Lage von Fläche und Gegenfläche geachtet werden, da nur 8 Messungen bei viermalig wiederholter Bestimmung eines Winkels stattfanden.

Winkelmessungen am $KMnO_4$.

Dieselben Messungen wie am Kaliumperchlorat wurden an Kaliumpermanganat durchgeführt. Hier wurden noch einmal eine größere Anzahl Kristallindividuen (27 Kristalle) gemessen und über 100 Winkelwerte bestimmt. Die Kristalle wurden in drei Kristallisationen gewonnen. In den folgenden Tabellen sind diese nicht mehr getrennt aufgeführt. (Kristallisation I lieferte Kristalle 1—12, Kristallisation II die Kristalle 13—17 und aus der Kristallisation III stammen die Kristalle 18—27). Diese Kristallisationen wurden durch Abkühlen von heißen Lösungen erhalten. Verwendet wurde ein Merckscher Präparat, das zunächst wie das $KClO_4$ durch Umkristallisieren gereinigt wurde. Die Kristallisationen wurden in einem kugligen Dewargefäß von 3 Liter Inhalt durchgeführt, wobei sich 1—2 cm lange Nadeln von der bekannten Gestalt ergaben. Die Entstehung von Braunstein wurde beim Erhitzen durch Einleiten von Chlor unterdrückt.

Im Gegensatz zu den Kristallen des Kaliumperchlorats wurden hier die Flächen b und c meist in guter Ausbildung angetroffen, so daß die Winkel m : a, r : c und q : c gemessen werden konnten. Wenn ihre Meßgenauigkeit auch geringer ist als für die doppelten Flächenwinkel, so geben sie doch wertvolle Fingerzeige für die Ausbildungsweise der Kristalle.

Messungen an Kaliumpermanganat wurden von E. Mitscherlich (1), P. Groth (2) und W. Muthmann (4) durchgeführt.

Diese Messungen finden wir in Tabelle IX zusammengestellt. Die sich aus diesen Winkeln berechnenden Achsenverhältnisse sind in der Tabelle X gegeben.

Tab. IX.

	Mitscherlich			Groth			Muthmann		
	Anzahl der Wink. / Krist.	Mittel	Schwankung	Anzahl der Wink. / Krist.	Mittel	Schwankung	Anzahl der Wink. / Krist.	Mittel	Schwankung
m : m	1?	76° 58′7/12	—	4	77° 9′,0	+1′ —3′	17 12	77° 7′,9	±2′(?)
r : r	1?	78° 19′2/3	—	2	78° 18′,0	±0′,6	15 12	78° 18′,2	—
q : q		—		2	104° 49′			—	

Tab. X.

	a	: b :	c	aus:
Mitscherlich	0,7949	: 1 :	1,2952	m, r
Groth	0,7974	: 1 :	1,2984	m, q
Muthmann	0,79724 ± 0,0$_4$8	: 1 :	1,29816 ± 0,0$_4$8	m, r

Die Messungen erfolgten nach denselben Gesichtspunkten wie oben. Die kritische Sichtung der gemessenen Werte konnte wesentlich präziser durchgeführt werden, als es oben der Fall war. Auch hier wurden alle Werte in tabellarischer Form zusammengestellt und auf die Uebereinstimmung der unter Pol, Winkel zwischen b und c, auf Symmetrie innerhalb des Kristallindividuums usw. geachtet. Auf Grund der Uebereinstimmung dieser Angaben wurden die ausgesuchten Werte gewählt.

Eine unregelmäßige Verteilung um den Mittelwert war nicht festzustellen (Tabelle XIII).

Tab. XIII. Streuung der gemessenen Winkel des $KMnO_4$.

Intervall	m : m = 77° 7′,5			r : r = 78°18′,9			q : q = 104° 48′,2		
	Anzahl der gemessenen Werte								
	B	A	a	B	A	a	B	A	a
> +3′,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
+2′,5 bis +3′,5	1	0	0	0	0	0	0	0	0
+1′,5 bis +2′,5	0	0	0	3	0	0	0	0	0
+0′,5 bis +1′,5	7	2	1	6	4	1	1	0	0
—0′,5 bis +0′,5	8	5	2	17	8	3	3	2	0
—0′,5 bis —1′,5	3	1	1	5	2	1	0	0	0
—1′,5 bis —2′,5	1	1	0	1	0	0	0	0	0
—2′,5 bis —3′,5	1	1	0	3	0	0	0	0	0
< —3′,5	1	0	0	0	0	0	0	0	0

unter B befindet sich die Gesamtzahl der gemessenen Winkel
A die Anzahl der ausgesuchten Werte,
a Die Anzahl der Messungen an scharfen und lichtstarken Reflexen die im Intervall liegen.

Tabelle XI u. XII.

Die gute Uebereinstimmung der gemessenen halben Winkel mit den entsprechenden ganzen sowohl bei allen gemessenen Werten wie bei den ausgewählten zeigt, daß der Messung nicht der Vorwurf der Ungenauigkeit gemacht werden kann. Sie bestätigt, daß die Mittelbildung in beiden Fällen statthaft war. Die theoretischen Ueberlegungen über die Meßgenauigkeit des halben bzw. ganzen Winkels finden wir bestätigt. Die Mittelwerte der halben Winkel ließen sich in einem Endresultat dadurch berücksichtigen, daß man sie mit geringerem Gewicht in einem Gesamtmittel zusammenfaßt. Die gute Uebereinstimmung der Werte macht diese Berechnung jedoch überflüssig. Die Genauigkeit des Endresultates würde durch dieses Vorgehen auch kaum erhöht.

Tab. XI. Uebersicht der gemessenen Werte. (Gesamtmittel).

	Anz. d. Krist. wink.	m : m Mittel	Fehler d. Mittels	Einz. Mess.	Anz. d. Krist. wink.	r : r Mittel	Fehler d. Mittels	Einz. Mess.	Anz. d. Krist. wink.	q : q Mittel	Fehler Mittels	Ei Me
halbe Winkel												
Wink.	9	77°7′,0	±0′,4	±1′,4	17	78°19′,6	±0′,3	±2′,7	6	104°48′,2	±0′,6	±
Kompl. „	10	77°8′,0	±0′,8	±2′,7	7	78°19′,6	±0′,6	±1′,8	4	104°48′,0	±0′,2	±
Winkel u. Kompl. Wink.	19	77°7′,6	±0′,6	±2′,4	24	78°19′,6	±0′,4	±2′,2	10	104°48′,0	±0′,4	±
ganze Winkel												
Wink.	4	77°8′,7	±1′,1	±2′,5	16	78°19′,2	±0′,2	±0′,9				
Suppl. „	18	77°7′,3	±0′,3	±1′,2	19	78°18′,9	±0′,2	±1′,3		—		
Winkel u. Suppl. „	22	77°7′,5	±0′,3	±1′,2	35	78°19′,0	±0′.2	±1′,3	4	104°48′,3	±0′.1	±(

Tab. XII.

Mittelwerte der ausgewählten Werte.

halbe Winkel												
Wink.	4	77°8′,0	±0′,4		2	78°18′,4	±0′,6	—	4	104°48′,0	±0′,8	
Kompl. „	2	77°6′,8				—			1	104°48′,0	–	–
Winkel u. Kompl. Wink.	6	77°7′,6	±0′,6	±1′,5					5	104°48′,0	±0′,6	±1
ganze Winkel												
Wink.	1	77°9′,3	—		6	78°18′,8	±0′,3	±0′,6				
Suppl. „	8	77°7′,1	±0′,2	±0′,6	8	78°19′,0	±0′,2	±0′,6				
Winkel u. Suppl. Wink.	9	77°7′,4	±0′,3	±1′,0	14	78°18′,9	±0′,2	±0′,6	2	104°48′,0	±0′,4	

Die Fehler in der Zone [100] bzw. [010] zeigen die kleinsten Abweichungen, während der Fehler in der Zone [001] größer gefunden wird. Für die genaue Bestimmung des Fehlers der Einzelmessung in der Zone [100] stehen wiederum nicht genügend Messungen zur Verfügung. Es zeigten jedoch die wenigen Flächen geringere Schwankungen, als es oben der Fall war. So benutzte P. Groth den Flächenwinkel q : q und r : r zur Berechnung. Dieses Verhalten stand von Anfang an zu erwarten, da die Ausbildung der Flächen r zu Messungen besser geeignet war als diejenige der anderen Flächen. Der Vergleich mit der zulässigen Meßgenauigkeit des Goniometers liefert wiederum dasselbe Bild: Die Kristallwinkel schwanken in einem größeren Bereich als zulässig ist. Also gibt es auch in diesem Falle praktisch einen konstanten Winkelwert nicht, sondern die Flächenwinkel variieren innerhalb eines gewissen Bereiches. Es ist auch für das Kaliumpermanganat dieselbe Folgerung zulässig wie für die Messungen am Kaliumperchlorat: Die Mittelbildung ist statthaft und gibt wahrscheinlich die wahren Flächenwinkel.

Vergleichen wir nun noch den von P. Groth gemessenen Wert mit diesen Bestimmungen. Der Grothsche Wert m : m = 102° 51',6 fällt an die untere Grenze der von uns bestimmten Werte. Drei andere Werte schwanken um 4 Minuten, wobei der Wert 102° 48' 4,5 Minuten von unserem Mittelwert abweicht und der andere Extremwert mit 102° 52' innerhalb der von uns gefundenen Werte liegt.

Für die Winkel r : r wurde von P. Groth gefunden 101° 42',6 und 101° 41',4, die zwar in unseren Schwankungsbereich fallen, aber gegen unseren Mittelwert beide zu groß sind, schließlich für den Flächenwinkel q : q die Werte 104° 52' und 104° 48',7, wobei der letztere, der von P. Groth als „genau" angegeben wird, innerhalb unseres Schwankungsbereichs fällt. Ein Vergleich mit den Messungen W. Muthmanns ist nicht möglich, da Einzelangaben fehlen, wenn auch der Fehler angegeben ist.

Es ergibt sich für das Achsenverhältnis des Kaliumpermanganats aus den Mittelwerten sämtlicher Messungen der ganzen Winkel in Tab. XI :

$$0{,}79722 \pm 0{,}0_4 7 : 1 \quad : \quad 1{,}29858 \pm 0{,}0_3 2 \text{ aus m, r.}$$
$$1 \quad : \quad 1{,}29864 \pm 0{,}0_4 8 \text{ aus q.}$$

Aus m und r berechnet sich $(011) : (0\bar{1}1) = 104° 47',8$, gefunden als Mittel sämtlicher Prismenwinkel $(011) : (0\bar{1}1) = 104° 48',3$.

Kristallisationsversuche mit Lösungsgenossen.

Im Anschluß an diese Messungen von Kristallen wurden Kristallisationsversuche unternommen, bei denen der sich abkühlenden Lösung von $KClO_4$ Zusätze der verschiedensten Art zugegeben wurden. (Ueber die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet und ein ausführliches Literaturverzeichnis siehe: H. Tertsch, „Trachten der Kristalle“ (23)).

Es wurde Schwefelsäure, Kaliumchlorid, Borax und Harnstoff zugefügt. Die Lösung, die bei etwa 70 Grad mit Kaliumperchlorat gesättigt war, wurde in Dewargefäße gefüllt, in denen sie sich von 80—90 Grad auf 20—30 Grad abkühlte. Die erhaltenen Kristalle wurden schnell in Alkohol abgewaschen und getrocknet. Von jeder dieser Kristallisationen wurde eine Reihe von Kristallen gemessen. Es wurde gefunden, daß alle eindeutig zu messenden Winkel den Messungen an den reinen Substanzen entsprachen. Die Oberflächenbilder der gemessenen Kristalle zeigten keine Andeutungen von Vizinalflächen.

Der folgende Ueberblick (Tab. XIV.) gibt die Flächenkombinationen, die bei den seitherigen Untersuchungen am Kaliumperchlorat gefunden wurden. W. Wetzel (25) versuchte eine Typisierung in „Rhombenform“ und „Briefkuvertform“. Diese Formen sind als Endglieder brauchbar. Dabei können natürlich sämtliche Zwischentypen auftreten. „Rhombenform“ besitzt der nach c taflig ausgebildete Kristall, wobei die Rhombenform durch Vorherrschen von m als Begrenzungsflächen der Tafeln und damit der Winkel (110) : $(1\bar{1}0)$ von 76° 1' augenfällig in Erscheinung tritt.

Die „Briefkuvertform“ ist durch das Heraustreten der stark ausgeprägten Domenflächen bedingt. Die Wetzelschen Trachtstudien ergaben nicht die Briefkuvertform mit m und r, die von P. Groth und E. Mitscherlich angegeben werden.

Bei den vorliegenden Kristallisationsbefunden mußte eine etwas weitergehende Typisierung vorgenommen werden, um die auftretenden Individuen zu erfassen. Die Charakterisierung ist nur durch die Fläche c versucht. „c-herrschend“ gibt Kristalle, die der „Rhombenform“ entsprechen, „c-zurücktretend“ würde etwa der „Briefkuvertform“ zu parallelisieren sein. Die Zwischenglieder lassen sich durch diese Festlegung besser beschreiben (Tab. XV.). Bemerkt muß werden, daß unsere Kristalle oft so aufgewachsen waren, daß die b-Achse normal zur Aufwachsfläche stand. Prismatisch nach der a-Achse gestreckte Kristalle wie bei T. V. Barker wurden nicht beobachtet.

Tab. XIV.

Herstellung		Flächenkombinationen.	
Mitscherlich (1)	Abkühlen	m, c mit r, q, a, b, o gestreckt nach m oder nach r	Rhombenform
Groth (2,3)	Abkühlen	m, c, r, oft mit q (Briefkuvertform nach r, m; fehlt bei Wetzel).	Briefkuvertform
	Verdunsten	c begrenzt von q, r, o flach tafl. in sehr versch. Ausbildung	Rhombenform
Retgers (29)	Verdunsten u. d. Mikrosk.	m, r, c, q, o tafl. nach m. (Briefkuvertform nach r, m).	Briefkuvertform
Barker (5)	?	m, c tafl.	Briefkuvertform
Wetzel (25)	Verdunsten bis 40°	c, q, m, r, b, mit o tafl. nach c prism. nach a.	Briefkuvertform
		m, c	Briefkuvertform
	bei Kochhitze	c mit ?r, q, o, a domatische Flächen herrsch.	Rhombenform
Abkühlen aufgekochter bei Zimmertemp. gesättigter Lös.		Streckung parallel b-bis nadelförmig. Nadeln nach c wie in den Salpeterwerken.	Rhombenform

Tab. XV.

c-herrschend

taflig nach (001) gegrenzt von m, (r)
bei Verdunsten (Zimmertemp.)
bei Abkühlen mit Harnstoffzusatz

isometrisch rhombisch-dicktaflig-Streckung parallel m
schnelles Abkühlen
Abkühlen mit KCl-zusatz
Abkühlen mit Boraxzusatz.

r und q (selten) treten auf.
Abkühlen bei Temp.-Intervallen von 90—50°
Abkühlen mit Schwefelsäurezusatz.
(Streckung nach der b-Achse).

c-zurücktretend.

Die Auswertung der vorliegenden Messungen für das Prinzip der Isogonalkombination wurde an Hand der Tabellen und der Fehlerbestimmungen wie bei der kritischen Sichtung der Meßergebnisse versucht und zwar, ob Gesetzmäßigkeiten in Anordnung und Streubereich im Vergleich mit dem Winkelwert der

Isogonalkombination sowohl innerhalb derselben Zone als auch bei Gegenüberstellung der drei Zonen abgelesen werden können.

Bei diesen Untersuchungen kamen wir zu dem Ergebnis, daß über die Bedeutung der Isogonalkombination für den Bau einer und derselben Substanz aus unseren Messungen keine Aussagen gemacht werden können.

Untersuchungen an Mischkristallen.

P. Groth (2) hat Messungen an Mischkristallen von 0,31%, 9,6% und 17,2% $KMnO_4$ durchgeführt. Die von ihm erhaltenen Resultate sind in der Tabelle XVI zusammengestellt.

Tab. XVI.

$KMnO_4$	(110) : ($\bar{1}$10)	(102) : (10$\bar{2}$)	(011) : (0$\bar{1}$1)
0%	103° 58′	101° 22′	104° 0′
0,31%	*104° 43′	101° 31′	**103° 7′
9,6 %	**104° 7′	101° 20′	*104° 4′
17,2 %	*103° 50′	**101° 34′	**103° 59′
100 %	102° 51′	101° 42′	104° 49′

Die (*) Werte sind berechnet, die (**) Werte sind durch Verdoppeln der halben Werte erhalten. Nach unseren Untersuchungen ist dies der Grund für die starken Abweichungen der Grothschen Werte.

T. V. Barker (5) untersuchte Mischkristalle mit 0,6%, 1,5%, 3,1%, 51,8% und 95,4% $KMnO_4$ (Tab. XVII). Im Gegensatz zu P. Groth fand er für die an $KMnO_4$ geringprozentigen Kristalle Winkelwerte, die zwischen den Werten für die reinen Substanzen lagen, außer den Werten der Zone [010] bei einem Gehalt von 51,8% $KMnO_4$. Für die Grothschen Abweichungen versuchte T. V. Barker keine Deutung. Für die abweichenden Werte der Mischkristalle mit 51,8% $KMnO_4$ glaubte T. V. Barker Vizinalflächen verantwortlich machen zu können. P. Groth (3. S. 165) hofft, daß systematisch angestellte Kristallisationsversuche mit derartigen Substanzen Licht in das Verhältnis der Vizinalerscheinungen bringen könne.

Die einfachste Erklärung der Abweichungen liegt in der Natur der vorliegenden Mischkristalle, die nach den Arbeiten von W. Muthmann und O. Kuntze (24) über die „Löslichkeit der Mischkristalle einiger isomorpher Salzpaare“ sicher nicht homogen aufgebaut sind. Auf die heterogene Beschaffenheit der vorliegenden Mischkristalle wird von T. V. Barker nicht hingewiesen. Dies ist aber ganz bestimmt der Grund, warum die Flächen-

Tab. XVII.

Prozentgehalt $KMnO_4$	Zahl*)	(110) : (1$\bar{1}$0)	d	Zahl	(102) : ($\bar{1}$02)	d	Zahl	(011) : (01$\bar{1}$)	d	Winkelmittelwert
								(76° 53′)		
0%	14	76° 1′	—	13	78° 39′	—	6	76° 59′ ↑	—	76° 54′
0,6%	22	76° 1′	0′	16	78° 40′	1′	13	75° 58′	1′	76° 53′
1,5%	16	76° 0′	2′	23	78° 42′	3′	17	75° 58′	0′	76° 53′
3,1%	17	76° 4′	1′	20	78° 39′	1′	19	75° 56′	4′	76° 53′
51,8%	11	76° 36′ ↓	1′	22	{ 78° 20′ – 50′ / 78° 29′	1′	19	75° 32′	4′	76° 52′
		(76° 53′)	—							
95,4%	21	77° 6′ ↑	0′	15	78° 22′	3′	22	75° 12′	1′	76° 53′
100 %		77° 8′	—		78° 18′	—		75° 13′	—	76° 53′
					(76° 53′)					

*) Z. f. Kr. 43 S. 531, 1907. In den Tabellen für „Nr." sicher „Anzahl".

beschaffenheit der Mischkristalle mit 50% $KMnO_4$ schlechter als die der anderen Kristallisationen ist (5 S. 544). Wahrscheinlich muß auch in dieser Tatsache die Erklärung für die gefundenen Abweichungen gesucht werden. Durch die Wiederholung der Messung kann also wahrscheinlich die Frage entschieden werden.

1. Da die beiden Endglieder der Mischkristallreihe zu den Vertretern des Baryttypes gehören, so ist zu erwarten, daß sich die Mischreihen diesem Typus ebenfalls unterordnen. Könnte festgestellt werden, daß die Winkel der Mischkristalle in einer linearen Funktion von ihrer Zusammensetzung abhängig sind, dann würde diese Tatsache die Zugehörigkeit zu dem Typ der rhombischen Isogonalkombination einschließen (die gleichlautende negative Aussage ist jedoch nicht gültig!). Nach den Messungen T. V. Barkers ist die lineare Abhängigkeit annähernd erfüllt. Die Differenzen (d) gegen die für die Zusammensetzung errechneten Werte zeigen dies. In der Spalte „Winkelmittelwert" (Tab. XVII.) ist darüber hinaus die Bedingung für die Zugehörigkeit zum Baryttyp berechnet. (Für andere Mischkristallreihen fand sich keine intermediäre Lage der Winkel). Damit wären die Mischkristalle unserer Salze auch den Vertretern der rhombischen Isogonalkombination zugehörend.

2. Es könnte aber auch sein, daß in der Mischkristallreihe die Isogonalkombination selbst angestrebt erscheint. In der Tab. XVII sind diese Verhältnisse durch Pfeile angedeutet. Die Barkerschen Werte zeigen ein solches Verhalten nicht. Allerdings käme auch wieder als erste Forderung, daß die Mischkristalle auf Grund des Winkelmittels dem Baryttyp angehören.

Demnach war eine Neubestimmung der Flächenwinkel erforderlich, wobei besonderes Augenmerk auf etwa auftretende Vizinalerscheinungen zu richten war.

Kristallisation der Mischkristalle.

Im Anschluß an die Untersuchungen über die Löslichkeit isomorpher Mischkristalle von W. Muthmann und O. Kuntze (24) stand die Frage nach geeigneten Kristallisationsmethoden zu beantworten. Homogene Mischkristalle sind auf Grund dieser Untersuchung nicht allgemein zu erwarten, sondern nur für eine ganz bestimmte Zusammensetzung der Lösung (Lösung von 88 Mol% $KMnO_4$, Gewinnung durch Verdunsten des Lösungsmittels bei 7°). Alle anderen Mischkristalle werden meist heterogen aufgebaut sein. Die Löslichkeitskurve der Mischkristalle von W. Muthmann und O. Kuntze wird allerdings von A. Ritzel (37) nicht als gesichert angesehen, da bei den Mischungen, in denen Schichtkristallbildungen möglich sind, ein sicheres Gleichgewicht in 8 Tagen nicht zu erhalten sei. Der labile Kristallkern kann von einer ganz anders zusammengesetzten Schutzschicht umhüllt werden. „Es legt den Gedanken nahe, daß diese beiden Salze ebenso wie viele andere, bei denen man eine lückenlose Mischreihe annahm, in Wirklichkeit nur in engen Grenzen miteinander mischbar sind" (37. S. 36). Die Abweichungen der Kristallwinkelbestimmungen würde für diese Tatsache sprechen. Da aber nur eine Zone dieses anormale Verhalten zeigt, geben die beiden anderen Zonen gerade den Beweis, daß eine lückenlose Mischkristallreihe existiert. Aus diesen Gründen konnte zur Herstellung der Mischkristalle als einfachstes Verfahren das Abkühlen einer heiß-gesättigten Lösung gewählt werden, wobei nur darauf geachtet werden mußte, daß mit nicht zu hohen Temperaturintervallen und mit größeren Mengen Lösung gearbeitet wurde. Die erhaltenen Kristalle waren zu Messungen gut geeignet.

Die Kristalle mit 50% $KMnO_4$ wurden aus einer Lösung von 50°—60° hergestellt, die in $1^1/_2$ Liter etwa 150 g $KMnO_4$ und 80 g $KClO_4$ enthielt, die Kristalle mit ungefähr 90% $KMnO_4$ aus einer Lösung von etwa 250 g $KMnO_4$ und 30 g $KClO_4$ in $1^1/_2$ Liter Wasser. Die anderen Mischkristalle wurden durch geringfügige Variation dieser Mengen gewonnen. Insgesamt wurden 9 solcher Kristallisationen durchgeführt. Nach 4 Tagen war die gewünschte Endtemperatur von 20°—30° erreicht; die besten Kristalle wurden ausgesucht, in Benzol abgewaschen und auf Tontellern getrocknet.

Analyse der Mischkristalle.

Nach der Winkelmessung wurden die ausgesuchten Kristalle einzeln analysiert. Die Analysen (27) wurden anfangs durch Ein-

tragen des gewogenen Kristalls in Oxalatlösung (n/20) und Titration des unverbrauchten Oxalats mit $KMnO_4$ (n/20) durchgeführt. Die Tabelle XVIII wurde in dieser Weise erhalten. Die vermessenen Kristalle wurden später durch Eintragen in KJ-Lösung und Titration des freigemachten J mit Natriumthiosulfat und Stärke vorgenommen. Die letztere Methode weist eine höhere Empfindlichkeit auf.

Tab. XVIII.

Analysenergebnisse
von drei Mischkristallisationen.

Kristallisation	Kristall Nr.	Prozentgehalt an $KMnO_4$	Unterschiede innerhalb der einz. Kristallisation
I.	2	23%	
	6	27%	
	5	28%	23% bis 38%
	1	33%	15%
	3	35%	
	7	37%	
	4	38%	
II.	3	86%	
	2	87%	86% bis 89%
	1	89%	3%
	4	89%	
III.	6	92%	
	7	92%	
	1	94%	92% bis 95%
	3	94%	3%
	5	94%	
	2	95%	
	4	95%	

Da zu den Messungen nach Möglichkeit kleine Kristalle verwendet wurden, ergaben sich nur Einwagen von 20—50 mg. Der gemachte Fehler ist demnach in erster Linie als Wägefehler anzusetzen. Da es sich aber im übrigen um Differenzmethoden handelt, so erhält man Fehler der Ergebnisse gegeneinander, die im allerhöchsten Falle mit 5% anzusetzen sind. Die Tabelle XVIII, die die Zusammensetzung einer Reihe von Kristallen derselben Kristallisationen gibt, zeigt beachtliche Schwankungsbreiten für die Zusammensetzung der einzelnen Kristalle aus derselben Kri-

stallisation. Die starken Differenzen innerhalb der Kristallisation von ungefähr 50% $KMnO_4$-gehalt lassen erkennen, daß auch in den Flächenwinkeln stärkere Schwankungen zu erwarten sind entsprechend der Zusammensetzung der Kristalle. Dieselben Verhältnisse fanden sich für eine Kristallisation von etwa 30% $KMnO_4$. Das Verhalten der Kristallisationen mit etwa 80% $KMnO_4$ ließ gute Ergebnisse der Winkelmessungen erhoffen. Durch Titration konnte ferner bestätigt werden, daß der innere Teil der entstandenen Kristalle ärmer an $KMnO_4$ war, als die später aufgewachsenen Schichten, wie es nach den Untersuchungen von W. Muthmann und O. Kuntze auch zu erwarten stand. Diese Unterschiede sind nicht mehr bedeutungsvoll bei Kristallen mit größerem $KMnO_4$-Gehalt. Die Winkelbestimmungen mußten infolgedessen hier wesentlich besser sein.

Winkelmessung.

Diesen Verhältnissen entsprechend waren die Winkelmessungen an den Kristallen mit hohem $KMnO_4$-Gehalt mit großer Genauigkeit möglich. Die Messung an Kristallen mit 50% $KMnO_4$-Gehalt ergab meist verwaschene Reflexe, so daß die Bestimmungen nur mit der Verkleinerung des Beobachtungsfernrohres durchgeführt werden konnten. Der Habitus der erhaltenen Kristalle schließt sich den in der Literatur beschriebenen an (vergl. 5. S. 542). In der Tabelle XIX sind die gemessenen Winkelwerte

Tab. XIX.

Verhältnis der Winkelwerte der Mischkristalle zu den Winkelwerten der rhombischen Idealkombination.

	(110) : (1$\bar{1}$0)			(102) : ($\bar{1}$02)			(011) : (01$\bar{1}$)			
Gehalt an $KMnO_4$	Mittel		Theorie	Mittel		Theorie	Mittel		Theorie	Winkelmittelwert
							(76°	53′)		
0%	76°	1′	1′	78°	39′	39′	75°	57′	57′	76° 53′
28%	76°	42′	19′	78°	27′	33′	75°	40′	44′	76° 56′
37%	76°	50′	26′	78°	22′	31′	75°	39′	40′	76° 54′
51%	76°	50′	35′	78°	21′	28′	75°	30′	34′	76° 54′
	(76°	53′)								
87%	76°	54′	59′	78°	29′	21′	75°	16′	17′	76° 53′
92%	77°	2′	2′	78°	23′	20′	75°	15′	15′	76° 53′
97% „	77°	0′	6′	78°	21′	19′	—			
100%	77°	8′	8′	78°	18′	18′	75°	11′	11′	76° 53′
				(76°	53′)					

zusammengestellt. Die Winkel in der a- und c-Zone weisen keine Unstimmigkeiten auf. Im Rahmen der Definiertheit der Verhältnisse liegen sämtliche Werte zwischen den Werten für die reinen Substanzen, wobei allerdings erhebliche Abweichungen vorkommen, die ihre Erklärung im heterogenen Aufbau der Kristalle finden müssen. Die Zusammenziehung der an einem Kristall gemessenen Werte zu einem Endwert wurde nicht einfach durch Mittelbildung sämtlicher in einer Zone liegender Werte sondern unter Berücksichtigung der Güte der Flächenausbildung durchgeführt. Bei den Messungen zeigte es sich wieder, daß die halben Winkel weit größeren Schwankungen ausgesetzt sind als die Prismenwinkel. Hier wie an den reinen Substanzen ist besonders die Abweichung der Flächen (100), (010) und (001) aus ihrer Lage feststellbar. Der Vergleich mit den Grothschen Werten (Tab. XVI) zeigt, daß P. Groth die halben Winkel oft seiner Berechnung zu Grunde legte. Typische Vizinalerscheinungen konnten auf den Flächen nie beobachtet werden. — Die Barkerschen Grenzen bestätigen überdies diesen Befund. Deshalb wurde der angegebene Wert unter Berücksichtigung der Tatsachen, die oben erörtert sind, gebildet. Die von T. V. Barker angegebenen Schwankungsbereiche sind in Uebereinstimmung mit den bei den vorliegenden Messungen festgestellten Fehlergrenzen. Die Grenzen sind für die Mischkristalle von 50% $KMnO_4$ am weitesten gespannt. Die Meßergebnisse stimmen jedoch für die Mischkristalle mit 50% $KMnO_4$-Gehalt nicht mit den Barkerschen Ergebnissen überein.

Während die Winkel in der Zone [100] in Tab. XVII und Tab. XIX gut übereinstimmen, zeigen die beiden anderen Zonen stärkere Unterschiede.

Die Winkel in der Zone [010]

Die Winkel der Mischkristalle mit 30% und 50% $KMnO_4$ weisen Werte auf, die in der Nähe derjenigen für das reine $KMnO_4$ liegen. Nur in einem hier nicht aufgeführten Falle wurde ein Wert gemessen, der in der Nähe des Wertes für das reine $KClO_4$ lag, wie sich bei den Barkerschen Messungen bei 5 Winkelbestimmungen ergeben hatte. Dazwischen gibt es aber wieder Werte, die normales Verhalten zeigen. Die Winkelmessung selbst lieferte keinen Anhalt dafür, daß diese sich in die allgemeine Gesetzmäßigkeit einfügenden Werte die richtigen sind (bei fraglichen Bestimmungen wurde die Messung oft doppelt ausgeführt, um jede Unsicherheit auszuschließen). Trotzdem sämtliche gemessenen Flächen unter dem Mikroskop betrachtet wurden, ergab

erst die Durchsicht der Meßprotokolle für die vorliegenden Zusammensetzungen der Mischkristalle nachträglich eine auffällige Tatsache. Sämtliche Reflexe der Flächen dieser Zone zeigten mehr oder weniger stark Beugungserscheinungen in der Zone. Die Flächen der beiden anderen Zonen zeigten dieses Verhalten nicht. Es war schließlich sogar möglich, die Zone [010] allein auf Grund dieses Verhaltens zu identifizieren.

Diese Beobachtungen gaben Anlaß, die vorliegenden Flächen einer genaueren mikroskopischen Untersuchung zu unterziehen. Es zeigten sich Streifungen auf den Flächen parallel der b-Achse. Aehnliche Beobachtungen machte W. Muthmann besonders am reinen Rubidiumpermanganat (4. S. 528).

In der Tabelle XIX sind unter „Theorie" die berechneten Werte bei Gültigkeit linearer Abhängigkeit gegeben. Die lineare Abhängigkeit ist nur für die Winkel in der Zone [100] vorhanden. Die Winkel in den beiden anderen Zonen zeigen in unserem Falle das Streben zum Winkelwert der Isogonalkombination. Die Bedingungen für die Zugehörigkeit der Reihe zum Baryttyp sind erfüllt (Spalte: „Winkelmittelwert").

Aufwachsversuche.

Klärung für die vorliegenden Verhältnisse wurde aus der Gewinnung und Vermessung von Schichtkristallen erwartet. Nach den Barkerschen Untersuchungen (6. S. 44 flgd.) sind solche jedoch nicht zu erhalten. Als Ausweg blieb nur, die Verwachsungen der beiden Salze untereinander zu studieren. T. V. Barker untersuchte das Wachstum der Perchlorate und Permanganate untereinander auf Spaltstücken nach dem Prisma (110) und nach der Basis. Er fand orientierte Verwachsungen (6. S. 28). In den vorliegenden Untersuchungen wurden die natürlichen Kristallflächen — besonders aber die Flächen (001), (110) und (102) — sowohl der reinen Substanzen als auch der Mischkristalle gegen ihre eigenen Lösungen und gegen Mischungen von $KClO_4$ und $KMnO_4$ untersucht. Wenig für mikroskopische Betrachtung geeignet waren die Verhältnisse, die bei dem Fortwachsen des Permanganats entstanden. Diese Fälle sind jedoch unwesentlich, weil sich bei der Bildung der Mischkristalle diese immer eine Lösung von größerem $KMnO_4$-Gehalt gegenüber befinden. Lösungen der gleichen Art bedingen ein gleichmäßiges Fortwachsen der Flächen. Wurden dagegen andersartige Lösungen auf die Kristallflächen gebracht, so erfolgte immer die Kristallisation in unzähligen einzelnen orientierten Kriställchen auf den Flächen des Mutterkristalls. Es lagern sich die $KMnO_4$-Kristalle unter der Wahrung

der Parallität der b-Achsen auf (102) und (001) ab. Das analoge Bild erhalten wir, wenn wir eine Lösung von $KClO_4$ und $KMnO_4$ auf reinem $KClO_4$ oder auf Mischkristallen an Permanganat reichere Lösungen auskristallisieren lassen. Bedenken wir, daß sich die Zusammensetzung der Lösung bei der Kristallisation besonders der Mischkristalle mit 50% $KMnO_4$ sehr stark ändert, so muß das Wachstum eines solchen Kristalles in genau derselben Weise erfolgen wie bei diesen Versuchen. Das Endergebnis muß ein nach b auf r und c mehr oder weniger stark gestreifter Kristall sein (vergl. die Untersuchungen F. Klockes an Alaunen (26)). Die Winkelmessung wird also hier vollständig unstetige Verhältnisse antreffen. Sichere Bestätigung dieser Erklärung geben die Beugungserscheinungen. Sie treten hier durch Kombinationsstreifung auf. Die Winkelmessungen können u. U. nach dem Wert des freien $KClO_4$ verschoben erscheinen, da der an Permanganat arme Mutterkristall, der zunächst zur Abscheidung kommt, einen Winkelwert aufweist, der dem Perchloratwert nahekommt. Auf den anderen Flächen können solche Erscheinungen nicht in gleicher Weise in Erscheinung treten, da hier die Parallelerstreckung der aufwachsenden Kristalle fehlt. Die Art des Wachstums gibt die Deutung für die schlechte Flächenbeschaffenheit der Mischkristalle mit einer Zusammensetzung von 20—70% $KMnO_4$.

Zusammenfassung.

1. An einer Reihe von Beispielen wird die Berechtigung der Mittelwertbildung auch über stärker voneinander abweichende Flächenwinkel gezeigt.

Die morphologische Bedeutung des Mittelwertes in bezug auf die Vizinalflächen und die Grundflächen wird diskutiert.

2. Es werden Messungen am $KClO_4$ und $KMnO_4$ unter Berücksichtigung dieser Befunde durchgeführt.

Es ergeben sich an verschiedenen Kristallen Werte, die unregelmäßig um einen Mittelwert schwanken.

Für die auftretenden Schwankungen sind in den meisten Fällen Flächenschwankungen verantwortlich zu machen, wie die ausführliche Fehlerbetrachtung zeigt.

Es kann bewiesen werden, daß durch Mittelbildung über eine größere Anzahl wenig voneinander abweichender Messungen ein sicherer Wert zu erhalten ist.

Die verschiedene Ausbildungsgenauigkeit der einzelnen Formen wird gezeigt.

Das Achsenverhältnis ergibt sich für

$\underline{KClO_4}$ $a:b:c = 0{,}78160 \pm 0{,}0_4 2 : 1 : 1{,}2808 \pm 0{,}0_3 1$

aus $(110) : (\bar{1}10) = 103^\circ\ 58'{,}67 \pm 0'{,}07$

$(102) : (\bar{1}02) = 78^\circ\ 39'{,}7 \pm 0'{,}3$

$\underline{KMnO_4}$ $a:b:c = 0{,}79722 \pm 0{,}0_4 7 : 1 : 1{,}2985 \pm 0{,}0_3 2$

aus $(110) : (1\bar{1}0) = 77^\circ\ 7'{,}5 \pm 0'{,}3$

$(102) : (\bar{1}02) = 78^\circ\ 19'{,}0 \pm 0'{,}2$

[bzw. $(011) : (0\bar{1}1) = 104^\circ\ 48'{,}3 \pm 0'{,}2$]

Typische Vizinalerscheinungen fanden sich nicht.

Die Flächen (100), (010) und (001) sind häufig durch benachbarte vertreten.

Der Habitus der $KClO_4$-Kristalle ändert sich bei der Zugabe von Lösungsgenossen.

Der Habitus der $KClO_4$-Kristalle wird beschrieben.

Mischkristalle mit 20—70% $KMnO_4$ lassen wegen ihrer Inhomogenität keine genauen Winkelmessungen zu.

Die Unregelmäßigkeiten der Grothschen Messungen liegen in der Verwendung der Flächen (100), (010), (001) begründet.

Die starken Schwankungen der Winkelwerte der Zone [010] an Kristallen mit etwa 50% $KMnO_4$ sind in den Wachstumsbedingungen begründet.

Die Flächen dieser Zone weisen Kombinationsstreifung auf.

4. Für den Bau ein und derselben Substanz ist das Streben zur Isogonalkombination nicht herrschendes Prinzip.

Die Mischkristalle ordnen sich in die Reihe des Baryttypes ein.

Ob bei diesen das Streben zur Ausbildung der Isogonalkombination herrschend ist, kann nicht entschieden werden.

Die Messungen können in diesem Sinne gedeutet werden.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommer 1933—1935 mit den Hilfsmitteln des mineralogischen Institutes der Johann Wolfgang Goethe-Universität unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Nacken ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für viele wertvolle Ratschläge und die ständige Unterstützung zu herzlichem Dank verpflichtet. Für viele Hinweise und das Interesse an der Arbeit muß ich auch Herrn Dr. W. Grahmann sowie für die Hilfe in manchen Einzelheiten Herrn Dr. R. Mosebach danken.

Frankfurt a. M., im Mai 1935.

Literaturverzeichnis.

1. E. Mitscherlich: Ueber Mangansäure, Uebermangansäure und die Salze dieser Säuren.
   Pogg. Ann. 25. 287. 1832.
2. P. Groth: Beiträge zur Kenntnis der überchlorsauren und übermangansauren Salze.
   Pogg. Ann. 133. 93. 1868.
3. — „ —: Chemische Kristallographie 2.
   Leipz. 1908.
4. W. Muthmann: Beiträge zur Volumtheorie kristallisierter Körper.
   Z. f. Kr. 22. 497. 1894.
5. T. V. Barker: Vergleichende Untersuchung der Perchlorate und Permanganate u. s. w.
   Z. f. Kr. 43. 529. 1907.
6. — „ —: Untersuchungen über die regelmäßigen Verwachsungen.
   Z. f. Kr. 45. 1. 1908.
7. V. Goldschmidt: Das zweikreisige Goniometer Mod. 1896 und seine Justierung.
   Z. f. Kr. 29. 333. 1898.
   Goniometer mit zwei Kreisen.
   Z. f. Kr. 21. 210. 1893.
8. F. Rinne: Ueber den Baryttypus.
   C. Bl. Min. 1924. 161.

9. W. Grahmann: Der Baryttyp und seine Beziehungen zum monoklinen System. Ein Beitrag zur Deutung der Isotypie.
N. J. B. B. Abt. A. 66. 155. 1933.

10. B. Gossner: Beiträge zur Kenntnis der Isomorphie.
Z. f. Kr. 44. 418. 1908.

11. J. Strüver: Ueber polysynthetische Spinellzwillinge.
Z. f. Kr. 2. 480. 1878.

12. R. Brauns: Ueber Winkelschwankungen isotroper und doppelbrechender regulärer Kristalle.
N. J. 1887 I. 138.

13. H. T. Miers: Untersuchung über die Variation der an Kristallen beobachteten Winkel, spez. von Kalium- und Ammoniumalaun.
Z. f. Kr. 39. 222. 1904.

14. G. Kalb: Die naturwissenschaftliche Methode zur Ermittlung kristallographischer Konstanten.
Z. f. Kr. 83. 362. 1932.

15. — „ —: Typische vierseitige Vizinalpyramiden auf parallelkantigen viereckigen Grundflächen holoedrischer Kristalle.
Z. f. Kr. 73. 266. 1930.

16. — „ —: Ueber Kombinationsriefung und Kombinationsstreifung.
Z. f. Kr. 78. 42. 1931.

17. — „ —: Abhängigkeit der Gestalt der Vizinalpyramyden von der Trachtausbildung der Kristalle.
Z. f. Kr. 74. 496. 1930.

18. — „ —: Bemerkungen über Vizinalerscheinungen usw.
Z. f. Kr. 86. 1. 1933.

19. — „ —: Die Bedeutung der Vizinalerscheinungen für die Kristallmessung.
Z. f. Kr. 81. 342. 1932.

20. — „ —: Ueber Vizinalflächen und Vizinalkanten der Kristalle.
Z. f. Kr. 81. 833. 132.

21. — „ —: Die morphologischen Konstanten des Quarzes.
Z. f. Kr. 86. 458. 1933.

22. H. Dauber: Untersuchungen an Mineralien der Sammlung des Herrn Dr. Krantz in Bonn.
Pogg. Ann. 103. 107. 1858.

23. H. Tertsch: Trachten der Kristalle.
Berlin 1926.

24. W. Muthmann und O. Kuntze: Ueber die Löslichkeit der Mischkristalle einiger isomorpher Salzpaare.
Z. f. Kr. 23. 373. 1894.

25. W. Wetzel: Die Salzbildungen der chilenischen Küste.
Chemie d. Erde 3. 390. 1928.

26. F. Klocke: Mikroskopische Beobachtungen über das Wachsen und das Abschmelzen der Alaune in Lösungen isomorpher Substanzen.
Z. f. Kr. 2. 552. 1878.

27. I. M. Kolthoff: Massanalyse 2.
Berlin 1928.

28. E. Sommerfeldt: Thermochemische und thermodynamische Methoden angewandt auf den Vorgang der Bildung der Mischkristalle.
N. J. B. B. 13. 434. 1899—1901.

29. I. W. Retgers: Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus, über den Nachweis des Isomorphismus mittels farbiger Mischkristalle.
Z. f. phys. Ch. 8. 6. 1891.

30. J. Beckenkamp: Die Ausgleichsmethode der geometrischen Kristallographie.
Z. f. Kr. 22. 377. 1894.

13. — „ —: Zur Symmetrie der Kristalle.
Z. f. Kr. 28. 69. 1897.

32. G. Wulff: Untersuchungen über die Genauigkeitsgrenzen der Gesetze der geometrischen Kristallographie.
Z. f. Kr. 38. 1. 1903.

33. C. Hintze: Handbuch der Mineralogie 1. Bd. II. Abt. 2. H.
Berlin 1930.

34. R. L. Parker: Ueber die morphologische Bedeutung des akzessorischen Stoffansatzes auf Kristallflächen.
Z. f. Kr. 82. 239. 1932.

35. W. Büssem und K. Hermann: Röntgenographische Untersuchung der einwertigen Perchlorate.
Z. f. Kr. 67. 445. 1928.

36. W. Basche und H Mark: Ueber die Struktur von Verbindungen des Typus $MeXO_4$.
Z. f. Kr. 64. 1. 1926.

37. A. Ritzel: Ueber die Mischkristalle von Salmiak und Eisenchlorid.
Chemie d. Erde 1. 9. 1919.

38. A. Arzruni u. K. Thaddéeff: Cölestin von Giershagen bei Stadtberge (Westf.)
Z. f. Kr. 25. 38. 1896.

Lebenslauf.

Am 27. April 1907 wurde ich als Sohn des Obertelegraphensekretärs Hermann Bergheimer zu Frankfurt a. M. geboren. Nach dem Besuch der Adlerflychtschule zu Frankfurt a. M. trat ich 1923 in die Klinger Oberrealschule über und bestand dort 1926 die Reifeprüfung. In den folgenden Jahren hörte ich an der Universität Frankfurt a. M. Vorlesungen in Mathematik und Naturwissenschaften und bestand 1930 das Staatsexamen für das Lehramt an höheren Schulen in Physik, Chemie, Mineralogie und Philosophie. Bis zum Jahre 1932 befand ich mich im Vorbereitungsdienst für das höhere Lehramt und legte die pädagogische Prüfung ab. Seit 1933 bin ich der Sachsenhäuser Oberrealschule zu Frankfurt a. M. zur unentgeltlichen Beschäftigung überwiesen und seit längerer Zeit zur Vollendung der vorliegenden Arbeit vom Schuldienst beurlaubt. Meine akademischen Lehrer waren die Professoren: Nacken, Richter, Drevermann †, v. Braun, Sieverts, Schwarz, Jander, Wachsmuth, Madelung, Meißner, Magnus, Fränkel, Hellinger, Epstein, Gelb, Wertheimer, Behrmann und Schrepfer.

Hermann Bergheimer.